

Japanese Patent Office (JP)  
LAID OPEN PATENT GAZETTE (A)

Laid open patent application No. H9-194746

Laid open 29 July 1997

Int. Cl.<sup>6</sup> C09B 3/00

C07D 487/04

Identification code 147

Internal office filing No.

FI C09B 3/00

C07D 487/04

147

Technical display location

Examination request

not requested

Number of claims 22

OL

(total of 14 pages [in the Japanese])

Patent application No.

H8-73857

Application date

28 March 1996

Priority claim No.

Patent application H7-294142

Priority date

13 November 1995

Country claiming priority

Japan (JP)

Applicant

000173751

Kawamura Corporation Institute of  
Physical and Chemical Research

631 Sakato, Sakura-shi, Chiba-ken

Inventor

T. Sakamoto,

1-28-1 Osakidai, Sakura-shi, Chiba-ken

Inventor

Y. Yonehara

1-1-1 Chinari, Sakura-shi, Chiba-ken

Inventor

K. Boku

3-23-16 Meiwa, Yotsukaido-shi, Chiba-  
ken

Agent

Patent attorney K. Takahashi

[Title of the invention] Dimerization method for condensed polycyclic  
aromatic compounds

[Abstract]

[Overcoming means] Dimerizing a condensed polycyclic aromatic  
compound (C) such as 1,8-naphthalimide in a system comprising an alkali

metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) such as potassium *tert*-butoxide and an azabicyclo ring-containing organic base (B) such as 1,5-diazabicyclo[4.3.0.]non-5-ene (DBN), preferably in an organic solvent.

[Advantages] Condensed polycyclic aromatic compounds (C) can be dimerized at good yields directly in one step without proceeding via a leuco form or the like, and dimerized condensed polycyclic aromatic compounds such as perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide are easily obtained. Moreover, as the azabicyclo ring-containing organic base (B) and the organic solvent used in the reaction can be recovered and used repeatedly, this production method is excellent industrially.

[Scope of the patent claims]

[Claim 1] Dimerization method for condensed polycyclic aromatic compounds, characterized in that a condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized in a system comprising an alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and an azabicyclo ring-  
5 containing organic base (B).

[Claim 2] Dimerization method according to claim 1, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is potassium hydroxide and/or potassium alkoxide.

10 [Claim 3] Dimerization method according to claim 1, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is potassium alkoxide.

[Claim 4] Dimerization method according to claim 1, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is potassium *tert*-butoxide.

15 [Claim 5] Dimerization method according to claim 1, 2, 3 or 4, where the azabicyclo ring-containing organic base (B) is a pyrimidoazepine compound.

[Claim 6] Dimerization method according to claim 1, 2, 3 or 4, where the azabicyclo ring-containing organic base (B) is a bicyclic amidino compound.

20 [Claim 7] Dimerization method according to claim 1, 2, 3 or 4, where the azabicyclo ring-containing organic base (B) is 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and/or 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene [DBN].

[Claim 8] Dimerization method according to any of claims 1 to 7, where  
25 from 0.5 to 30 mol of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and from 0.5 to 30 mol of azabicyclo ring-containing organic base (B) are used per mol of condensed polycyclic aromatic compound (C).

[Claim 9] Dimerization method according to claim 8, where from 0.2 to 7  
30 mol of azabicyclo ring-containing organic base (B) are used per mol of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A).

[Claim 10] Dimerization method according to any of claims 1 to 9, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is a naphthalene compound, anthracene compound or anthraquinone compound.

35 [Claim 11] Dimerization method according to any of claims 1 to 9, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is a 1,8-naphthalimide compound, 1,8-naphthalic acid benzimidazole compound, benzanthrone compound, acenaphthoquinoxaline compound, acenaphthopyrazine compound, 1,9-anthracenecarboxylic acid imide compound, 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimide compound, aceanthraquinoxaline

compound, aceanthrapyrazine compound or aminoanthraquinone compound.

[Claim 12] Dimerization method according to any of claims 1 to 9, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is 1,8-naphthalimide, an  
5 N-linear alkyl-1,8-naphthalimide, N-cyclic alkyl-1,8-naphthalimide, N-aryl-1,8-naphthalimide, N-arylalkyl-1,8-naphthalimide, or 1,8-naphthalic acid benzimidazole, benzanthrone, a halogenated benzanthrone, benzomethobenzanthrone, acenaphthroquinoxaline, a linear alkyl-substituted acenaphthroquinoxaline, acenaphthrapyrazine, a linear alkyl-  
10 substituted acenaphthopyrazine, 1,9-anthracenecarboxylic acid imide, 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole, aceanthraquinoxaline, aceanthrapyrazine, 1-aminoanthraquinone, 2-aminoanthraquinone or a halogenated aminoanthraquinone

[Claim 13] Dimerization method according to any of claims 1 to 12, where  
15 the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized in an organic solvent.

[Claim 14] Dimerization method according to claim 13, where the organic solvent has a boiling point of 40°C or higher.

[Claim 15] Dimerization method according to claim 13, where the organic  
20 solvent has a boiling point of 40°C or higher and is one or more chosen from the group consisting of amines, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, heterocyclic aromatic compounds and ethers.

[Claim 16] Dimerization method according to claim 13, where the organic solvent is one or more chosen from the group consisting of  
25 cyclohexylamine, pentane, toluene, quinoline, monoglyme, diglyme, triglyme and tetraglyme.

[Claim 17] Dimerization method according to any of claims 1 to 16, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized in an inert gas atmosphere.

[Claim 18] Dimerization method according to any of claims 1 to 17, where  
30 the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized at a temperature of from 40 to 300°C.

[Claim 19] Dimerization method according to any of claims 1 to 17, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized at a  
35 temperature of from 80 to 250°C.

[Claim 20] Dimerization method according to any of claims 1 to 19, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and the azobicyclo ring-containing organic base (B) are mixed, then the condensed polycyclic aromatic compound (C) is added and dimerized.

[Claim 21] Dimerization method according to any of claims 1 to 19, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and the azobicyclo ring-containing organic base (B) are mixed, then heated, then the condensed polycyclic aromatic compound (C) is added and dimerized.

- 5 [Claim 22] Dimerization method according to any of claims 1 to 21, where, on completion of the dimerization of the condensed polycyclic aromatic compound (C), the reaction solution is filtered to yield dimerized condensed polycyclic aromatic compound.

[Detailed description of the invention]

- 10 [0001]

[Technical field of the invention] The present invention relates to a dimerization method for condensed polycyclic aromatic compounds; more specifically, it relates to a method for producing perylene compounds, sulene compounds and the like, which are important in dye pigments and

15 electronic materials, by dimerizing condensed polycyclic aromatic compounds in one step.

[0002]

- [Prior art] Perylene compounds such as perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide, N-substituted-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide, perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-bis-benzimidazole, di(cyclopenta-quin-oxalino)perylene and isoviolanthrone, and sulene compounds such as dianthraquinone-N,N'-dihydrazine and 4,4'-diamino-1,1'-dianthraquinonyl, have long been used as organic pigments, and recently they have attracted attention as optically functional materials.

- 20 [0003] Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide is usually produced by coupling (condensing) 1,8-naphthalimide by the alkali fusion reaction then air-oxidizing the resulting leuco form (Japanese Unexamined Patent Application H3-223282).

- [0004] Moreover, N-substituted-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide is produced by thermally decomposing the perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide obtained as described above using sulfuric acid, and condensing the resulting perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic anhydride with a primary amine [T. Maki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 27, p.602 (1954)].
- 30

- [0005] Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylbisbenzimidazole is produced by thermally decomposing the perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide obtained as described above using sulfuric acid, and condensing the resulting perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic anhydride with o-phenylene-diamine [T. Maki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 25, p.411 (1952)].
- 35

[0006] Di(cyclopentaquinoxalino) perylene is produced by coupling (condensing) acenaphthoquinoxaline by the alkali fusion reaction then air-oxidizing the resulting leuco form [W. Bradley et al., J. Chem. Soc., p.4436 (1954)].

5 [0007] Isoviolanthrone is produced by halogenating benzanthrone then treating with sodium sulfide, and reacting the resulting sulfide with potassium ethoxide [H. Zollinger, Color Chemistry, p.223 (1991)].

[0008] Dianthraquinone-N,N'-dihydrazine is produced by coupling (condensing) 2-aminoanthraquinone by the alkali fusion reaction then air-oxidizing the resulting leuco form [W. Bradley et al., J. Chem. Soc. p.2129 (1951)].

10 [0009] 4,4'-diamino-1,1'-dianthraquinonyl is produced by brominating 1-aminoanthraquinone and sulfonating, coupling (condensing) then desulfonating the resulting 1,1'-dianthraquinonyl form (H. Gartner, J. Oil Colour Chemists Assoc., Vol. 46, p.13 (1963)).

[0010]

[Problems to be overcome by the invention] However, the method for producing perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide is undesirable industrially because (1) 1,8-naphthalimide is condensed by alkali fusion at high temperatures (from 190 to 300°C) and so a special reaction vessel is required and the reaction vessel soon deteriorates; (2) the leuco form is dispersed in an aqueous alkaline solution and so water must be added during alkali fusion, which is problematic in terms of safety during production, for example, in terms of preventing explosions of steam; and 20 (3) there are problems in that, for example, the 1,8-naphthalimide is coupled (condensed), then air-oxidized, which is a two step process.

[0011] Furthermore, the methods for producing N-substituted-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide and perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-bisbenzimidazole are also undesirable industrially because of the abovementioned problems (1), (2) and (3), and because both a thermal decomposition process and a condensation process are required, and productivity is poor.

30 [0012] Similarly, the methods for producing di(cyclopentaquinoxalino)perylene and dianthraquinone-N,N'-dihydrazine are undesirable industrially because they are produced using the alkali fusion method, in the same way as the abovementioned perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide, and so there are problems due to the alkali fusion method, such as the abovementioned (1), (2) and (3).

[0013] Furthermore, the production of isoviolanthrone uses benzanthrone as starting material and involves three steps: halogenation, sulfide formation and desulfurization; and the production of 4,4'-diamino-1,1'-dianthraquinonyl uses 1-aminoanthraquinone as starting material and involves four processes: bromination, sulfonation, coupling and desulfonation; and both production methods have poor productivity and are unfavorable industrially.

[0014]

[Means of overcoming the problems] As a result of diligent research into overcoming the abovementioned problems, the present inventors discovered that, for example, (1) by condensing 1,8-naphthalimide in a system comprising alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide, and an azabicyclo ring-containing organic base, in the presence of or absence of an organic solvent, the dimerization of 1,8-naphthalimide proceeds and the corresponding perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide can be obtained at good yields directly in one step without proceeding via a leuco form, and the production operations are very safe and it is relatively easy to make the reaction continuous; (2) this dimerization method can also be used for dimerizing N-substituted-1,8-naphthalimide, 1,8-naphthalic acid benzimidazole, 1,9-anthracene carboxylic acid imide and the like, and from these it is possible to produce the corresponding perylene compounds, such as N-substituted-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide, perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-bis-benzimidazole and dibenzoperylene-tetracarboxylic acid diimide, by a direct one step reaction; and (3) the diazabicyclo ring-containing organic base and the organic solvent used in the reaction can be recovered and used.

[0015] The present inventors perfected the present invention upon also discovering that, for example, (4) the dimerization method disclosed in (1) above can also be used for dimerizing condensed polycyclic aromatic compounds such as 2-aminoanthraquinone, 1-aminoanthraquinone, acenaphthoquinoxaline, acenaphthopyrazine and benzanthrone, and the corresponding dimerized condensed polycyclic aromatic compounds, such as dianthraquinone-N,N'-dihydrazine, 4,4'-diamino-1,1'-dianthraquinonyl, di(cyclopentaquinoxalino)perylenes, di(cyclopentapyrazino)perylenes and isoviolanthrone, can easily be produced.

[0016] Specifically, the present invention provides a (1) type dimerization method for condensed polycyclic aromatic compounds, characterized in that a condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized in a system comprising an alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide

- (A) and an azabicyclo ring-containing organic base (B); (2) a dimerization method according to (1) above, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is potassium hydroxide and/or potassium alkoxide; (3) a dimerization method according to (1) above, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is potassium alkoxide; (4) a dimerization method according to (1) above, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is potassium *tert*-butoxide; [0017] (5) a dimerization method according to (1), (2), (3) or (4) above, where the azabicyclo ring-containing organic base (B) is a pyrimidoazepine compound; (6) a dimerization method according to (1), (2), (3) or (4) above, where the azabicyclo ring-containing organic salt (B) is a bicyclic amidino compound; (7) a dimerization method according to (1), (2), (3) or (4) above, where the azabicyclo ring-containing organic base (B) is 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and/or 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene [DBN]. [0018] (8) a dimerization method according to any of (1) to (7) above, where from 0.5 to 30 mol of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and from 0.5 to 30 mol of azabicyclo ring-containing organic base (B) are used per mol of condensed polycyclic aromatic compound (C); (9) a dimerization method according to (8) above, where from 0.2 to 7 mol of azabicyclo ring-containing organic base (B) are used per mol of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A); (10) a dimerization method according to any of (1) to (9) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is a naphthalene compound, anthracene compound or anthraquinone compound; and (11) a dimerization method according to any of (1) to (9) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is a 1,8-naphthalimide compound, 1,8-naphthalic acid benzimidazole compound, benzanthrone compound, acenaphthoquinoline compound, acenaphthopyrazine compound, 1,9-anthracene-carboxylic acid imide compound, 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimide compound, aceanthraquinoline compound, aceanthrapyrazine compound or aminoanthraquinone compound. [0019] The present invention also provides (12) a dimerization method according to any of (1) to (9) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is 1,8-naphthalimide, an N-linear alkyl-1,8-naphthalimide, N-cyclic alkyl-1,8-naphthalimide, N-aryl-1,8-naphthalimide, N-arylalkyl-1,8-naphthalimide, or 1,8-naphthalic acid benzimidazole, benzanthrone, a halogenated benzanthrone, benzomethobenzanthrone, acenaphthroquinoline, a linear alkyl-substituted



acenaphthroquinoxaline, acenaphthrapyrazine, a linear alkyl-substituted acenaphthopyrazine, 1,9-anthracenecarboxylic acid imide, 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole, aceanthraquinoxaline, aceanthrapyrazine, 1-aminoanthra-quinone, 2-aminoanthraquinone or a halogenated aminoanthraquinone.

5 [0020] The present invention also provides (13) a dimerization method according to any of (1) to (12) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized in an organic solvent; (14) a dimerization method according to (13) above, where the organic solvent  
10 has a boiling point of 40°C or higher; (15) a dimerization method according to (13) above, where the organic solvent has a boiling point of 40°C or higher and is one or more chosen from the group consisting of amines, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, heterocyclic aromatic compounds and ethers; (16) a dimerization method according to (13)  
15 above, where the organic solvent is one or more chosen from the group consisting of cyclohexylamine, pentane, toluene, quinoline, monoglyme, diglyme, triglyme and tetraglyme.

[0021] (17) A dimerization method according to any of (1) to (16) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized in an  
20 inert gas atmosphere; (18) a dimerization method according to any of (1) to (17) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized at a temperature of from 40 to 300°C; (19) a dimerization method according to any of (1) to (17) above, where the condensed polycyclic aromatic compound (C) is dimerized at a temperature of from 80  
25 to 250°C;

[0022] (20) a dimerization method according to any of (1) to (19) above, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and the azobicyclo ring-containing organic base (B) are mixed, then the condensed polycyclic aromatic compound (C) is added and dimerized; (21) a  
30 dimerization method according to any of (1) to (19) above, where the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and the azobicyclo ring containing organic base (B) are mixed, then heated, then the condensed polycyclic aromatic compound (C) is added and dimerized; and (22) a dimerization method according to any of (1) to (21) above, where, on  
35 completion of the dimerization of the condensed polycyclic aromatic compound (C), the reaction solution is filtered to yield dimerized condensed polycyclic aromatic compound.

[0023]

[Mode of the invention] The present invention is described in detail below. The condensed polycyclic aromatic compounds (C) used in the present invention include, for example, naphthalene compounds, anthracene compounds and anthraquinone compounds which do not have substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization.

[0024] Examples of the abovementioned naphthalene compounds include those having a naphthalene backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization, for example 1,8-naphthalimide compounds, 1,8-naphthalic acid benzimidazole compounds, benzanthrone compounds, acenaphthoquinoxaline compounds, acenaphthopyrazine compounds and the like which have no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization.

[0025] To describe these in more detail, the 1,8-naphthalimide compounds include those having a 1,8-naphthalimide backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization, for example, the 4- and 5-positions on the naphthalene rings; and the 1,8-naphthalic acid benzimidazole compounds include those having a 1,8-naphthalic acid benzimidazole backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization, for example, the 4- and 5-positions on the naphthalene rings; and examples thereof include 1,8-naphthalimide and 1,8-naphthalic acid benzimidazole, and compounds thereof having substituent groups on the aromatic rings and/or imide nitrogen.

[0026] Here, examples of the abovementioned substituent groups on the aromatic rings of the 1,8-naphthalimide compounds and 1,8-naphthalic acid benzimidazole compounds include halogen atoms, linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, arylalkyl groups, alkoxy groups, nitro groups and the like; and examples of substituent groups on the imide nitrogen of 1,8-naphthalimide compounds include linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, arylalkyl groups and the like. It should be noted that the abovementioned linear alkyl, cyclic alkyl, aryl, arylalkyl and alkoxy groups may be substituted by a halogen atom or the like.

[0027] Specific examples of the abovementioned compounds having substituent groups on the imide nitrogen include N-linear alkyl-1,8-naphthalimides such as N-methyl-1,8-naphthalimide, N-*tert*-butyl-1,8-naphthalimide, N-methoxypropyl-1,8-naphthalimide, N-methyl-2,7-dimethyl-1,8-naphthalimide, N-methyl-2,7-dichloro-1,8-naphthalimide, N-methyl-2,7-diethoxy-1,8-naphthalimide and N-methyl-2,7-diphenyl-1,8-

naphthalimide; N-cyclic alkyl-1,8-naphthalimides such as N-cyclohexyl-1,8-naphthalimide; N-aryl-1,8-naphthalimides such as N-phenyl-1,8-naphthalimide, N-(3,5-dimethylphenyl)-1,8-naphthalimide, N-(p-chlorophenyl)-1,8-naphthalimide, N-(p-methoxyphenyl)-1,8-naphthalimide and N-(p-phenylazophenyl)-1,8-naphthalimide; and N-arylalkyl-1,8-naphthalimides such as N-benzyl-1,8-naphthylimide. The abovementioned compounds having substituent groups at the imide nitrogen used in the present invention are not limited to these example compounds.

[0028] Specific examples of the abovementioned compounds having substituent groups on the aromatic rings include 2,7-dimethyl-1,8-naphthalic acid benzimidazole, 2,7-dichloro-1,8-naphthalic acid benzimidazole, 2,7-diethoxy-1,8-naphthalic acid benzimidazole and 2,7-diphenyl-1,8-naphthalic acid benzimidazole.

[0029] Furthermore, the benzanthrone compounds include those having a benzanthrone backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization, for example, the 3- and 4-positions of the naphthalene rings; examples include benzanthrone, benzomethobenzanthrone and compounds thereof having substituent groups on the aromatic rings.

[0030] Here, examples of the abovementioned substituent groups on the aromatic rings of the benzanthrone compounds include halogen atoms, linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, arylalkyl groups, alkoxy groups and nitro groups, and of these, halogen atoms such as chlorine atoms are preferred. Examples of compounds having halogen atoms on the aromatic rings include halogenated benzanthrone such as chlorobenzanthrone. It should be noted that the abovementioned linear alkyl, cyclic alkyl, aryl, arylalkyl and alkoxy groups may be substituted by halogen atoms or the like.

[0031] Furthermore, the acenaphthoquinoxaline compounds and acenaphthopyrazine compounds include those having an acenaphthoquinoxaline backbone or acenaphthoquinoline backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part during dimerization, for example, the 3- and 4-positions on the naphthalene backbone, and examples include acenaphthoquinoxaline, acenaphthopyrazine and compounds thereof having substituent groups on the aromatic rings.

[0032] Here, examples of substituent groups on the aromatic rings of the abovementioned acenaphthoquinoxaline compounds and acenaphthaloquinoline compounds include halogen atoms, linear alkyl

groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, alkylaryl groups, alkoxy groups and nitro groups. It should be noted that the abovementioned linear alkyl, cyclic alkyl, aryl, arylalkyl and alkoxy groups may be substituted by halogen atoms or the like.

5 [0033] Specific examples of the abovementioned compounds having substituent groups on the aromatic rings include linear alkyl-substituted acenaphthoquinoxalines such as 1,6-dimethylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline, 1,6-dimethyl-8-ethylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline, 8-methyl-  
10 acenaphtho[1,2-b]quinoxaline, 9-ethylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline, 9,10-dibutylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline, and 1,6-dimethyl-9,10-diphenylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline; halogenated acenaphtho-quinoxalines such as 1,6-dichloroacenaphtho[1,2-b]quinoxaline, and 9,10-dichloroacenaphtho-  
15 [1,2-b]quinoxaline; aryl-substituted acenaphtho-quinoxalines such as 1,6-diphenylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline and 9,10-diphenylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline; linear alkyl-substituted acenaphtho-pyrazines such as 1,6-dimethylacenaphtho[1,2-b]pyrazine, 8-methyl-  
20 acenaphtho[1,2-b]pyrazine, 8-ethylacenaphtho[1,2-b]pyrazine, 8,9-dibutyl-acenaphtho[1,2-b]pyrazine and 1,6-dimethyl-8,9-diphenylacenaphtho[1,2-b]pyrazine; halogenated acenaphthopyrazines such as 1,6-dichloro-acenaphtho[1,2-b]pyrazine and  
8,9-dichloroacenaphtho[1,2-b]pyrazine; and aryl-substituted acenaphthopyrazines such as 1,6-diphenyl-acenaphtho[1,2-b]pyrazine and 8,9-diphenylacenaphtho[1,2-b]pyrazine. The abovementioned compounds having substituent groups on the aromatic rings used in the present invention are not limited to these example compounds.

25 [0034] Moreover, examples of the abovementioned anthracene compounds include those having an anthracene backbone and no substituent groups in the region which forms the bonding part on dimerization, for example, 1,9-anthracenecarboxylic acid imide compounds, 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole compounds, aceanthraquinoxaline compounds and  
30 aceanthrapyrazine compounds which have no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization.

[0035] To describe these in more detail, the 1,9-naphthalimide compounds include those having a 1,9-anthracenecarboxylic acid imide backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on  
35 dimerization, for example, the 4- and 10-positions on the anthracene rings; and the 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole compounds include those having a 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization, for example, the 4- and 10-positions on the anthracene rings;

and examples thereof include 1,9-anthracenecarboxylic acid imide and 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole, and compounds thereof having substituent groups on the aromatic rings and/or imide nitrogen.

[0036] Here, examples of the abovementioned substituent groups on the aromatic rings of the 1,9-anthracenecarboxylic acid imide compounds and 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole compounds include halogen atoms, linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, arylalkyl groups, alkoxy groups, nitro groups and the like; and examples of substituent groups on the imide nitrogen of 1,9-anthracenecarboxylic acid imide compounds include linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, arylalkyl groups and the like. It should be noted that the abovementioned linear alkyl, cyclic alkyl, aryl, arylalkyl and alkoxy groups may be substituted by a halogen atom or the like.

[0037] Specific examples of the abovementioned compounds having substituent groups on the imide nitrogen include N-linear alkyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imides such as N-methyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imide, N-*tert*-butyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imide, N-methoxypropyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imide, N-methyl-6,7-diethylantracenecarboxylic acid imide and N-methyl-2,3-dichloro-anthracenecarboxylic acid imide; N-cyclic alkyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imides such as N-cyclohexyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imide; N-aryl-1,9-anthracenecarboxylic acid imides such as N-phenyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imide, N-(3,5-dimethylphenyl)-1,9-anthracenecarboxylic acid imide, N-(*p*-chlorophenyl)-1,9-anthracenecarboxylic acid imide, N-(*p*-methoxyphenyl)-1,9-anthracenecarboxylic acid imide and N-(*p*-phenylazophenyl)-1,9-anthracenecarboxylic acid imide; and N-arylalkyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imides such as N-benzyl-1,9-anthracenecarboxylic acid imide. The abovementioned compounds having substituent groups at the imide nitrogen used in the present invention are not limited to these example compounds.

[0038] Specific examples of the abovementioned compounds having substituent groups on the aromatic rings include 6,7-dimethyl-anthracenecarboxylic acid imide, 2,3-dichloroanthracenecarboxylic acid imide, 7-phenylantracenecarboxylic acid imide and 2-ethoxyanthracene-carboxylic acid imide.

[0039] Moreover, the aceanthraquinoxaline compounds and aceanthrapyrazine compounds include those having an aceanthraquinoxaline backbone or aceanthrapyrazine backbone and no substituent groups at

the region which forms the bonding part on dimerization, for example, the 5- and 6-positions of the anthracene ring; examples include aceanthraquinoxaline, aceanthrapyrazine and compounds thereof having substituent groups on the aromatic rings.

5 [0040] Here, examples of substituent groups on the aromatic rings of the abovementioned aceanthraquinoxaline compounds and aceanthrapyrazine compounds include halogen atoms, linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, arylalkyl groups, alkoxy groups and nitro groups. It should be noted that the abovementioned linear alkyl, cyclic alkyl, aryl, arylalkyl and  
10 alkoxy groups may be substituted by halogen atoms or the like.

[0041] Specific examples of the abovementioned compounds having substituent groups on the aromatic rings include linear alkyl-substituted aceanthraquinoxalines such as 1,2-dimethylaceanthra[1,2-b]quinoxaline, 2-methyl-10-chloroaceanthra[1,2-b]quinoxaline, 10-methylaceanthra[1,2-b]quinoxaline, 11-ethylaceanthra[1,2-b]quinoxaline and 11,12-dibutyl-  
15 aceanthra[1,2-b]quinoxaline; halogenated aceanthraquinoxalines such as 2,3-dichloroaceanthra[1,2-b]quinoxaline, and 11,12-dichloroaceanthra[1,2-b]quinoxaline; aryl-substituted aceanthra-quinoxalines such as 2-phenylaceanthra[1,2-b]quinoxaline and 11,12-diphenylaceanthra[1,2-b]quinoxaline; linear alkyl-substituted aceanthra-pyrazines such as 1,2-dimethylaceanthra[1,2-b]pyrazine, 2-methyl-10-chloroaceanthra[1,2-b]pyrazine, 10-methylaceanthra[1,2-b]pyrazine, 10-ethylaceanthra[1,2-b]pyrazine and 10,11-dibutylaceanthra[1,2-b]pyrazine; halogenated  
20 aceanthrapyrazines such as 2,3-dichloroaceanthra[1,2-b]pyrazine and 10,11-dichloroaceanthra[1,2-b]pyrazine; and aryl-substituted aceanthra-pyrazines such as 2-phenylaceanthra[1,2-b]pyrazine and 10,11-diphenylaceanthra[1,2-b]pyrazine, and the like. The abovementioned compounds having substituent groups on the aromatic rings used in the present invention are not limited to these example compounds.

30 [0042] Furthermore, examples of the abovementioned anthraquinone compounds include those having an anthraquinone backbone and no substituent groups at the region which forms the bonding part on dimerization, for example, aminoanthraquinone compounds which have no substituent groups at the region which forms the bonding part on  
35 dimerization.

[0043] Examples of the abovementioned aminoanthraquinone compounds include 1-aminoanthraquinone, 2-aminoanthraquinone and compounds having substituent groups on the aromatic rings thereof. It should be noted that the region which forms the bonding part on dimerization is, for

example, the 2- or 4-position, preferably the 4-position, on the anthraquinone ring in the case of 1-anthraquinone, and the 1- or 4-, preferably the 1-, position on the anthraquinone ring in the case of 2-aminoanthraquinone.

5 [0044] Examples of the substituent groups on the aromatic rings of the abovementioned aminoanthraquinone compounds include halogen atoms, linear alkyl groups, cyclic alkyl groups, aryl groups, aralkyl groups, alkoxy groups and nitro groups, and of these, halogen atoms such as chlorine atoms are particularly preferred. Examples where the aromatic ring has a  
10 halogen atom include halogenated amino anthraquinones such as 2-amino-3-chloroanthraquinones. It should be noted that the abovementioned linear alkyl, cyclic alkyl, aryl, arylalkyl and alkoxy groups may be substituted by halogen atoms or the like.

[0045] Preferred examples of the abovementioned condensed polycyclic aromatic compounds (C) include 1,8-naphthalimide, N-linear alkyl-1,8-naphthalimides, N-cyclic alkyl-1,8-naphthalimides, N-aryl-1,8-naphthalimides, N-arylalkyl-1,8-naphthalimides, 1,8-naphthalic acid benzimidazole, benzanthrone, halogenated benzanthrone, benzomethobenzoanthrone, acenaphthoquinoxaline, linear alkyl-  
15 substituted acenaphthoquinoxalines, acenaphthopyrazine, linear alkyl-substituted acenaphthopyrazines, 1,9-anthracenecarboxylic acid imide, 1,9-anthracenecarboxylic acid benzimidazole, aceanthraquinoxaline, aceanthrapyrazine, 1-aminoanthraquinone, 2-aminoanthraquinone and halogenated aminoanthraquinones, and particularly preferred examples  
20 include 1,8-naphthalimide, N-linear alkyl-1,8-naphthalimides, N-cyclic alkyl-1,8-naphthalimides, N-aryl-1,8-naphthalimides, N-arylalkyl-1,8-naphthalimides, 1,8-naphthalic acid benzimidazole and 1,9-anthracenecarboxylic acid imide.

[0046] An alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and an  
30 azabicyclo ring-containing organic base (B) are used in the present invention. Examples of the abovementioned alkali metal hydroxide include lithium hydroxide, sodium hydroxide and potassium hydroxide, and of these, sodium hydroxide and potassium hydroxide are preferred, and potassium hydroxide is particularly preferred in terms of easy dimerization  
35 even at relatively low temperatures (less than 190°C).

[0047] Alkali metal alkoxide is a general term for that produced on reacting an alkali metal source such as an alkali metal, alkali metal hydride or alkali metal amide with alcohol; examples include lithium alkoxide, sodium alkoxide and potassium alkoxide, and of these, sodium alkoxide and

potassium alkoxide are preferred, and potassium alkoxide is particularly preferred in terms of easy dimerization even at relatively low temperatures (less than 190°C). Examples include sodium *tert*-butoxide, potassium methoxide, potassium ethoxide, potassium propoxide, potassium butoxide and potassium *tert*-butoxide.

[0048] The alkali metal hydroxides and/or alkali metal alkoxides (A) used in the present invention can each be used individually, or two or more can be used. Potassium alkoxide is preferred, and potassium *tert*-butoxide is particularly preferred in terms of obtaining dimerized condensed polycyclic aromatic compounds at high purity and high yields.

[0049] The azabicyclo ring-containing organic base (B) should be an organic base having an azabicyclo ring in the molecule, and of these, pyrimidoazepine compounds are preferred. Examples of these pyrimidoazepine compounds include those cited in Adv. Hetero. Chem., Vol. 142, p.83 (1987) and the like; examples include pyrimido-[1,2-a]azepine, pyrimido[1,6-a]azepine, pyrimido[4,5-b]azepine, pyrimido[4,5-c]azepine, pyrimido[4,5-d]azepine, pyrimido[5,4-c]azepine, pyrimido[5,4-b]azepine, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene, [DBU] and 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN), although they are not limited to the example compounds. Of these pyrimidoazepine compounds, bicyclic amidino compounds, particularly 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) and 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN), are preferred, and 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) is most preferred. These azabicyclo ring-containing organic bases may each be used individually, or two or more may be used.

[0050] The preferred combinations of the abovementioned alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and azabicyclo ring-containing organic base (B) are potassium *tert*-butoxide with 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) and potassium *tert*-butoxide with 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN), and the potassium *tert*-butoxide with 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-ene (DBN) combination is particularly recommended.

[0051] The amount of the abovementioned alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) used is usually in the range of from 0.5 to 30 mol, preferably in the range of from 1 to 20 mol, and particularly preferably in the range of from 2 to 12 mol per one mol of condensed polycyclic aromatic compound (C).

[0052] The amount of the abovementioned azabicyclo ring-containing organic base (B) is usually in the range of from 0.5 to 30 mol per mol of



condensed polycyclic aromatic compound (C). The dimerization reaction of the present invention for condensed polycyclic aromatic compounds (C) can be performed with or without an organic solvent (excluding the azabicyclo ring-containing organic base (B), and the same hereinafter); and when it is performed in the presence of an organic solvent, the amount of azabicyclo ring-containing organic base (B) used is preferably in the range of from 1 to 20 mol, particularly preferably in the range of from 2 to 5 mol and most preferably in the range of from 3 to 15 mol per mol of condensed polycyclic aromatic compound (C), and when it is performed without an organic solvent, the amount of azabicyclo ring-containing organic base (B) used is preferably in the range of from 2 to 30 mol and particularly preferably in the range of from 4 to 20 mol.

[0053] Moreover, the amount of azabicyclo ring-containing organic base (B) used per mol of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) is usually in the range of from 0.2 to 7 mol, preferably in the range from 0.5 to 4 mol and particularly preferably in the range from 0.5 to 2 mol.

[0054] The dimerization reaction of the present invention for condensed polycyclic aromatic compounds (C) can, as described above, be performed with or without an organic solvent, although it is preferably performed in the presence of an organic solvent as this enables the amount of azabicyclo ring-containing organic base (B) used to be lowered, and separation of the dimerized condensed polycyclic aromatic compound after the completion of the reaction is easy.

[0055] Any organic solvent which does not react with the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A), the azabicyclo ring-containing organic base (B) or the condensed polycyclic aromatic compound (C) can be used as the abovementioned organic solvent; for example, amines, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, heterocyclic aromatic compounds and ethers and the like can be chosen. Of these organic solvents, those with higher boiling points are preferred as they allow the reaction temperature to be raised and the reaction to be completed in a short time, and organic solvents having a boiling point of 40°C or above are usually used, and those having a boiling point of from 50 to 350°C are preferably used, although it is also possible to use low-boiling solvents, and in such cases, it is advantageous to allow the reaction to proceed under reduced pressure. There are no particular limitations on the amount of organic solvent used, although an amount in the range of from 50 to 5000 ml per mol of condensed polycyclic aromatic compound (C) is recommended.

[0056] Of the abovementioned organic solvents, preferred amines are those of from 3 to 16 carbon atoms which may be substituted by linear or cyclic aliphatic or aromatic groups; preferred aliphatic hydrocarbons are cyclic or linear optionally branched aliphatic hydrocarbons of from 6 to 16 carbon atoms; preferred aromatic hydrocarbons are those of from 6 to 11 carbon atoms which may be substituted by linear or cyclic aliphatic hydrocarbon groups or aromatic groups; preferred heterocyclic aromatic compounds are those of from 5 to 13 carbon atoms which may be substituted by linear or cyclic aliphatic hydrocarbon groups or aromatic groups; and preferred ethers are optionally branched aliphatic ethers and aromatic ethers of from 4 to 20 carbon atoms where glymes, polyethylene glycols and diphenyl ethers are particularly preferred. It should be noted that the abovementioned linear or cyclic aliphatic hydrocarbon or aromatic substituents may be halogenated.

[0057] Specific examples of these organic solvents include amines such as propylamine, hexylamine, cyclohexylamine, N-methylhexylamine, octylamine, hexadecylamine, aniline, 1-aminonaphthalene, 2-aminonaphthalene and phenylenediamine; aliphatic hydrocarbons such as hexane, heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, tridecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, cyclohexane and Decalin; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, mesitylene, tetramethylbenzene, chlorobenzene, bromobenzene, naphthalene, 1-methylnaphthalene and biphenyl; tetracyclic aromatic compounds such as pyridine, quinoline, isoquinoline, quinoxaline, acridine and 1,10-phenanthroline; and ethers such as propyl ether, butyl ether, hexyl ether, octyl ether, tetrahydrofuran, benzofuran, diphenyl ether, monoglyme, diglyme, triglyme, tetraglyme and polyethylene glycol. Of these, toluene, heptane, monoglyme, diglyme, triglyme, tetraglyme and quinoline are preferred, and diglyme and quinoline are most preferred. It should be noted that organic solvents which can be used in the present invention are not limited to these examples. Also, the organic solvents can be used individually, or two or more can be used.

[0058] Any reaction temperature range can be selected for the dimerization reaction for condensed polycyclic aromatic compounds (C) by the dimerization method of the present invention, for example, the reaction can be performed at from 40 to 300°C, although industrially the range of from 80 to 250°C is preferred, and on considering reaction time, reaction vessel deterioration, production safety and the like, a range of from 80 to 180°C is particularly recommended. The reaction time depends on the reaction

temperature, and as a rule it is usually in the range of from 1 to 24 hours. It should be noted that when the dimerization reaction is performed in the range of from 80 to 180°C, it is particularly preferable to use potassium hydroxide and/or potassium alkoxide as the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A).

[0059] Furthermore, there are no particular limitations on the order for introducing each starting material in the dimerization method of the present invention, and they may be added as one batch, although mixing alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and azabicyclo ring-containing organic base (B) then adding the condensed polycyclic aromatic compound (C) is preferred in that the amounts of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and azabicyclo ring-containing organic base (B) used can be decreased and the reaction is completed in a shorter time, and of such methods, mixing the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and the azabicyclo ring-containing organic base (B), then heating the system to the dimerization temperature or lower, for example, to from 40 to 300°C, preferably to from 80 to 180°C, then adding the condensed polycyclic aromatic compound (C) and allowing the dimerization reaction to proceed is particularly recommended. Moreover, when an organic solvent is used, the time for the addition thereof is usually before or at the time of the addition of the condensed polycyclic aromatic compound (C), and it is preferable to mix the alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and the azabicyclo ring-containing organic base (B) together before adding the condensed polycyclic aromatic compound (C). It should be noted that the condensed polycyclic aromatic compound (C) may also be added dispersed in or dissolved in the azabicyclo ring-containing organic base (B) and/or the organic solvents.

[0060] The abovementioned dimerization reaction for condensed polycyclic aromatic compounds (C) may be performed in an inert gas atmosphere or in an air atmosphere. Furthermore, the inert gas may be introduced into the system during the dimerization reaction. Performing the dimerization reaction in an inert gas atmosphere, or while introducing an inert gas, is preferable in that the amounts of alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and azabicyclo ring-containing organic salt (B) used can be decreased, the reaction is completed in a short time and the yield is increased.

[0061] On completion of the dimerization reaction, the system is cooled to room temperature, for example, then separation by filtration is performed and the product is washed with water and then with organic solvent and

then dried to yield a dimerized condensed polycyclic aromatic compound. It should be noted that the azabicyclo ring-containing organic base (B) and the organic solvent can be recovered from the filtrate obtained by filtration, and they can be reused, after distillation if necessary.

5 [0062] As described above, the present invention is a method for dimerizing condensed polycyclic aromatic compounds (C) in a system comprising an alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and an azabicyclo ring-containing organic base (B), and this method can be applied to the intramolecular cyclization of aromatic compounds, for  
10 example, 4,5,9,10-dibenzopyrenequinone can be obtained by the intramolecular cyclization of 1,5-dibenzoylnaphthalene in a system comprising alkali metal hydroxide and/or alkali metal alkoxide (A) and azabicyclo ring-containing organic base (B). The present invention can also be used in intramolecular cyclization reactions involving other organic  
15 compounds, and is not limited to the intramolecular cyclization of compounds described here.

[0063]

[Working examples] The present invention is described more specifically below by means of working examples, but the present invention is not  
20 limited to these. It should be noted that in these examples, "%" signifies the yield (mol%) based on the theoretical yield for dimerized condensed polycyclic aromatic compound produced from the condensed polycyclic aromatic compound (C) starting material, unless otherwise specified.

[0064] Working example 1

25 30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 170°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 17.75 g  
30 (90 mmol) of 1,8-naphthalimide were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and  
35 then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0065] Working example 2

Working example 1 was repeated using 22.72 g (270 mmol) of potassium ethoxide instead of 30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, to yield 11.07 g (yield: 63%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0066] Working example 3

- 5 Working example 1 was repeated using 15.15 g (270 mmol) of potassium hydroxide instead of 30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, to yield 7.91 g (yield: 45%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0067] Working example 4

- Working example 1 was repeated using 90 ml of tetraglyme instead of  
10 90 ml of diglyme, to yield 16.87 g (yield 96%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0068] Working example 5

- Working example 1 was repeated using 90 ml of quinoline instead of 90 ml  
of diglyme, to yield 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-  
15 tetracarboxylic acid diimide.

[0069] Working example 6

- 30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of  
1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of monoglyme were  
introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device  
20 and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 130°C oil bath  
and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 17.75 g  
(90 mmol) of 1,8-naphthalimide were then added, and the reaction was  
allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. Next, the reaction  
solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and  
25 this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were  
performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and  
then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then  
reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 13.18 g (yield:  
75%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

- 30 [0070] Working example 7

Working example 6 was repeated using 90 ml of heptane instead of 90 ml  
of monoglyme, to yield 15.46 g (yield: 88%) of perylene-3,4,9,10-  
tetracarboxylic acid diimide.

[0071] Working example 8

- 35 Working example 6 was repeated using 90 ml of toluene instead of 90 ml  
of monoglyme, to yield 14.93 g (yield: 85%) of perylene-3,4,9,10-  
tetracarboxylic acid diimide.

[0072] Working example 9

Working example 6 was repeated using 90 ml of cyclohexylamine instead of 90 ml of monoglyme, to yield 14.93 g (yield: 85%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

5 [0073] Working example 10

Working example 1 was repeated except that the oil bath temperature was changed to 130°C, to yield 17.48 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0074] Working example 11

10 Working example 1 was repeated except that the oil bath temperature was changed to 100°C, to yield 12.3 g (yield: 70%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0075] Working example 12

15 Working example 1 was repeated except that the oil bath temperature was changed to 130°C, and the reaction time after addition of 1,8-naphthalimide was changed to 3 hours, to yield 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0076] Working example 13

20 Working example 1 was repeated except that the reaction was allowed to proceed while introducing nitrogen into the reaction system, to yield 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0077] Working example 14

25 Working example 1 was repeated except that the reaction was allowed to proceed in air, to yield 16.16 g (yield: 92%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0078] Working example 15

30 Working example 1 was repeated except that 54.8 g (360 mmol) of 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) were used instead of 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN), to yield 16.52 g (yield: 94%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0079] Working example 16

Working example 1 was repeated except that the amount of diglyme used was changed to 50 ml, to yield 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

35 [0080] Working example 17

Working example 1 was repeated except that the amount of diglyme used was changed to 200 ml, to yield 15.46 g (yield: 88%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0081] Working example 18

30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN), and 17.75 g (90 mmol) of 1,8-naphthalimide and 90 ml of diglyme were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 130°C oil bath and the system was agitated for 4 hours in a nitrogen atmosphere. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 14.93 g (yield: 85%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0082] Working example 19

30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 130°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 17.75 g (90 mmol) of 1,8-naphthalimide were then added, and the reaction was allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. The reaction solution was then cooled to room temperature and filtered, then washed twice using 200 ml of acetone, then the pressure was reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0083] Next, the filtrate and washing solutions were combined and condensed, then distilled under reduced pressure, and 86 ml (recovery rate: 95% by weight) of diglyme and 42.03 g (recovery rate: 94% by weight) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0] non-5-ene (DBN) were recovered.

[0084] 23.56 g (210 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 34.77 g (280 mmol) of the recovered 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 70 ml of the recovered diglyme were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 130°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 13.8 g (70 mmol) of 1,8-naphthalimide were then added, and the reaction was allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane,

the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 13.39 g (yield: 98%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

5 [0085] Working example 20

100.99 g (900 mmol) of potassium *tert*-butoxide and 59.61 g (1000 mmol) of 1,5-diazobicyclo[3,4,0]non-5-ene (DBN) were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, the flask was immersed in a 130°C oil bath and the system was agitated for 1 hour under a nitrogen atmosphere. Then, 17.75 g (90 mmol) of 1,8-naphthalimide were added and the reaction was allowed to proceed at the same temperature for 3 hours. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added and the system was agitated for 30 minutes and then filtered and washed twice with 200 ml of water, twice with 200 ml of acetone and twice with 200 ml of dichloromethane, then hot-air drying for 6 hours at 120°C yielded 17.39 g (yield: 99%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0086] Working example 21

60.59 g (540 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 89.42 g (270 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 100 ml of diglyme were introduced into a 300 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 170°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 19.0 g (90 mmol) of N-methyl-1,8-naphthalimide were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 17.32 g (yield: 92%) of N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0087] Working example 22

Working example 21 was repeated except that 24.6 g (90 mmol) of N-phenyl-1,8-naphthalimide were used instead of 19.0 g (90 mmol) of N-methyl-1,8-naphthalimide, to yield 18.31 g (yield: 75%) of N,N'-diphenylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0088] Working example 23



Working example 21 was repeated except that 27.3 g (90 mmol) of N-(p-methoxyphenyl)-1,8-naphthalimide were used instead of 19.0 g (90 mmol) of N-methyl-1,8-naphthalimide, to yield 21.7 g (yield: 80%) of N,N'-di(p-methoxyphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

5

[0089] Working example 24

Working example 21 was repeated except that 27.12 g (90 mmol) of N-(3,5-dimethylphenyl)-1,8-naphthalimide were used instead of 19.0 g (90 mmol) of N-methyl-1,8-naphthalimide, to yield 23.71 g (yield: 88%) of N,N'-di(3,5-dimethylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0090] Working example 25

Working example 21 was repeated except that 25.86 g (90 mmol) of N-benzyl-1,8-naphthalimide were used instead of 19.0 g (90 mmol) of N-methyl-1,8-naphthalimide, to yield 19.77 g (yield: 77%) of N,N'-dibenzylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0091] Working example 26

Working example 21 was repeated except that 25.14 g (90 mmol) of N-cyclohexyl-1,8-naphthalimide were used instead of 19.0 g (90 mmol) of N-methyl-1,8-naphthalimide, to yield 24.46 g (yield: 98%) of N,N'-dicyclohexylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0092] Working example 27

3.03 g (27 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 4.47 g (36 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 9 ml of diglyme were introduced into a 50 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 150°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 3.40 g (9 mmol) of N-(p-phenylazophenyl)-1,8-naphthalimide were then added, and the reaction was allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 20 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 20 ml of water, twice using 20 ml of acetone and then twice using 20 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 3.18 g (yield: 47%) of N,N'-di(p-phenylazophenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

[0093] Working example 28

30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were

introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 170°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 24.33 g (90 mmol) of 1,8-naphthalic acid benzimidazole were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 22.21 g (yield: 92%) of perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-bis-benzimidazole.

[0094] Working example 29

30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 130°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 22.25 g (90 mmol) of 1,9-anthracenecarboxylic acid imide were then added, and the reaction was allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 20.97 g (yield: 95%) of dibenzoperylenetetracarboxylic acid diimide.

[0095] Working example 30

60.59 g (540 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 89.42 g (270 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were introduced into a 500 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 170°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 22.89 g (90 mmol) of acenaphtho[1,2-b]quinoxaline were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then

reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 15.89 g (yield: 70%) of di(cyclopenta[b]quinoxalino)[1,2,3-cd,1',2',3'-lm]perylene.

[0096] Working example 31

Working example 30 was repeated except that 27.39 g (90 mmol) of  
5 aceanthro[1,2-b]quinoxaline were used instead of 22.98 g (90 mmol) of  
acenaphtho[1,2-b]quinoxaline, to yield 20.4 g (yield: 75%) of  
di(cyclopenta[b]quinoxalino)dibenzoperylene.

[0097] Working example 32

Working example 31 was repeated except that 25.06 g (90 mmol) of  
10 9,10-dimethylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline were used instead of 22.89 g  
(90 mmol) of acenaphtho[1,2-b]quinoxaline, to yield 16.66 g (yield: 67%) of  
di(cyclopenta[b]-9,10-dimethylquinoxaline)perylene.

[0098] Working example 33

Working example 30 was repeated except that 18.38 g (90 mmol) of  
15 acenaphtho[1,2-b]pyrazine were used instead of 22.89 g (90 mmol) of  
acenaphtho[1,2-b]quinoxaline, to yield 13.16 g (yield: 73%) of  
di(cyclopenta[b]pyrazino)perylene.

[0099] Working example 34

Working example 30 was repeated except that 23.60 g (90 mmol) of  
20 8,9-diethylacenaphtho[1,2-b]pyrazine were used instead of 22.89 g  
(90 mmol) of acenaphtho[1,2-b]quinoxaline to yield 16.50 g (yield: 71%) of  
di(cyclopenta[b]-8,9-dimethylpyrazino)perylene.

[0100] Working example 35

Working example 30 was repeated except that 20.72 g (90 mmol) of  
25 benzanthrone were used instead of 22.89 g (90 mmol) of anthra[1,2-  
b]quinoxaline, to yield 19.93 g (yield: 97%) of isoviolanthrone.

[0101] Working example 36

Working example 30 was repeated except that 23.82 g (90 mmol) of  
chlorobenzanthrone were used instead of 22.89 g (90 mmol) of  
30 acenaphtho[1,2-b]quinoxaline, and the reaction was allowed to proceed for  
6 hours, to yield 22.63 g (yield: 95%) of dichloroisoviolanthrone.

[0102] Working example 37

Working example 30 was repeated except that 25.23 g (90 mmol) of  
benzomethobenzanthrone were used instead of 22.89 g (90 mmol) of  
35 anthra[1,2-b]quinoxaline, to yield 24.55 g (yield: 98%) of 6,7,8,9-  
dibenzoisoviolanthrone.

[0103] Working example 38

90.89 g (810 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 134.13 g (1080 mmol) of  
1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were

introduced into a 500 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 170°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 20.09 g (90 mmol) of 2-aminoanthraquinone were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 19.91 g (yield: 98%) of dianthraquinone-N,N'-dihydrazine.

[0104] Working example 39

7.78 g (81 mmol) of sodium *tert*-butoxide and 13.41 g (108 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) were introduced into a 50 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 230°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 2.01 g (9 mmol) of 2-aminoanthraquinone were then added, and the reaction was allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 20 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 20 ml of water, twice using 20 ml of acetone and then twice using 20 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 0.91 g (yield: 45%) of dianthraquinone-N,N'-dihydrazine.

[0105] Working example 40

9.09 g (81 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 13.41 g (108 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 9 ml of diglyme were introduced into a 50 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 170°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 2.32 g (9 mmol) of 2-amino-3-chloroanthraquinone were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 20 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 20 ml of water, twice using 20 ml of acetone and then twice using 20 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 2.27 g (yield: 98%) of 3,3'-dichlordianthraquinone-N,N'-dihydrazine.

[0106] Working example 41

9.09 g (81 mmol) of potassium *tert*-butoxide and 13.41 g (108 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) were introduced into a 50 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 200°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 2.32 g (9 mmol) of 2-amino-3-chloroanthraquinone were then added, and the reaction was allowed to proceed for 3 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 20 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 20 ml of water, twice using 20 ml of acetone and then twice using 20 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 2.22 g (yield: 95%) of 3,3'-dichlorodianthraquinone-N,N'-dihydrazine.

[0107] Working example 42

30.3 g (270 mmol) of potassium *tert*-butoxide, 44.71 g (360 mmol) of 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN) and 90 ml of diglyme were introduced into a 200 ml round-bottomed flask fitted with a stirring device and a reflux condenser, and the flask was immersed in a 130°C oil bath and the system was agitated for 1 hour in a nitrogen atmosphere. 20.09 g (90 mmol) of 1-aminoanthraquinone were then added, and the reaction was allowed to proceed for 8 hours at the same temperature. Next, the reaction solution was cooled to room temperature, 200 ml of water were added, and this was agitated for 30 minutes and then filtered, then washings were performed twice using 200 ml of water, twice using 200 ml of acetone and then twice using 200 ml of dichloromethane, the pressure was then reduced (1 mmHg), and drying for 6 hours at 120°C yielded 13 g (yield: 65%) of 4,4'-diamino-1,1'-dianthraquinonyl.

[0108]

[Advantages of the invention] The dimerization method of the present invention allows the production of dimerized condensed polycyclic aromatic compounds from condensed polycyclic aromatic compounds (C) at good yields directly in one stage without proceeding via the leuco form, and the production method is excellent industrially in that the production operations are highly safe, it is relatively easy to allow the reaction to proceed continuously, and the organic solvent and the azobicyclo ring-containing organic base (B) used in the reaction can be recovered and used again.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194746

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 3/00			C 0 9 B 3/00	
C 0 7 D 487/04	1 4 7		C 0 7 D 487/04	1 4 7

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-73857

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(31) 優先権主張番号 特願平7-294142

(32) 優先日 平7(1995)11月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 坂本 高章

千葉県佐倉市大崎台1-28-1

(72) 発明者 米原 祥友

千葉県佐倉市千成1-1-1

(72) 発明者 朴 鍾震

千葉県四街道市めいわ3-23-16

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 縮合多環式芳香族系化合物の二量化方法

(57) 【要約】

【解決手段】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド (A)、例えばカリウム-tert-ブトキシドと、アザビシクロ環を有する有機塩基 (B)、例えば1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン (DBN) とが併用された系内、好ましくは有機溶媒中で、縮合多環式芳香族系化合物 (C)、例えば1,8-ナフタル酸イミドを二量化させる。

【効果】 ロイコ体等を経由することなく、直接1段階で収率よく縮合多環式芳香族系化合物 (C) を二量化でき、二量化された縮合多環式芳香族系化合物、例えばペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミドが容易に得られる。更に反応に用いたアザビシクロ環を有する有機塩基 (B) と有機溶媒は回収して繰り返し使用できるため、工業的見地から極めて優れた製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とが併用された系内で、縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させることを特徴とする縮合多環式芳香族系化合物の二量化方法。

【請求項2】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)が、水酸化カリウムおよび／又はカリウムアルコキシドである請求項1記載の二量化方法。

【請求項3】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)が、カリウムアルコキシドである請求項1記載の二量化方法。

【請求項4】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)が、カリウム-tert-ブトキシドである請求項1記載の二量化方法。

【請求項5】 アザビシクロ環を有する有機塩基(B)が、ピリミジン系化合物である請求項1、2、3又は4記載の二量化方法。

【請求項6】 アザビシクロ環を有する有機塩基(B)が、二環式アミジン系化合物である請求項1、2、3又は4記載の二量化方法。

【請求項7】 アザビシクロ環を有する有機塩基(B)が、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)および／又は1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)である請求項1、2、3又は4記載の二量化方法。

【請求項8】 縮合多環式芳香族系化合物(C)1モルに対して、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)0.5~30モルとアザビシクロ環を有する有機塩基(B)0.5~30モルを使用する請求項1~7のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項9】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)1モルに対して、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)0.2~7モルを使用する請求項8記載の二量化方法。

【請求項10】 縮合多環式芳香族系化合物(C)が、ナフタレン系化合物、アントラセン系化合物又はアントラキノン系化合物である請求項1~9のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項11】 縮合多環式芳香族系化合物(C)が、1,8-ナフタル酸イミド系化合物、1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール系化合物、ベンザントロン系化合物、アセナフトキノキサリン系化合物、アセナフトピラジン系化合物、1,9-アントラセンカルボン酸イミド系化合物、1,9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール系化合物、アセアントラキノキサリン系化合物、アセアントラピラジン系化合物又はアミノアントラキノン系化合物である請求項1~9のいずれか1つに記

載の二量化方法。

【請求項12】 縮合多環式芳香族系化合物(C)が、1,8-ナフタル酸イミド、N-鎖状アルキル-1,8-ナフタル酸イミド、N-環状アルキル-1,8-ナフタル酸イミド、N-アリール-1,8-ナフタル酸イミド、N-アリールアルキル-1,8-ナフタル酸イミド、1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、ベンザントロン、ハロゲン化ベンザントロン、ベンゾメソベンザントロン、アセナフトキノキサリン、鎖状アルキル置換アセナフトキノキサリン、アセナフトピラジン、鎖状アルキル置換アセナフトピラジン、1,9-アントラセンカルボン酸イミド、1,9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール、アセアントラキノキサリン、アセアントラピラジン、1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノン又はハロゲン化アミノアントラキノンである請求項1~9のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項13】 有機溶媒中で縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させる請求項1~12のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項14】 有機溶媒が、沸点40℃以上の有機溶媒である請求項13記載の二量化方法。

【請求項15】 有機溶媒が、沸点40℃以上で、かつアミン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、複素環芳香族化合物およびエーテル類からなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒である請求項13記載の二量化方法。

【請求項16】 有機溶媒が、シクロヘキシルアミン、ヘプタン、トルエン、キノリン、モノグライム、ジグライム、トリグライムおよびテトラグライムからなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒である請求項13記載の二量化方法。

【請求項17】 不活性ガス雰囲気下で縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させる請求項1~16のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項18】 縮合多環式芳香族系化合物(C)を40~300℃の温度で二量化させる請求項1~17のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項19】 縮合多環式芳香族系化合物(C)を80~250℃の温度で二量化させる請求項1~17のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項20】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを混合した後、縮合多環式芳香族系化合物(C)を添加して二量化させる請求項1~19のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項21】 アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを混合した後、加熱し、次いで縮合多環式芳香族系化合物(C)を添加して二量化さ

せる請求項1～19のいずれか1つに記載の二量化方法。

【請求項22】縮合多環式芳香族系化合物(C)の二量化反応終了後、反応液をろ過して二量化された縮合多環式芳香族系化合物を得る請求項1～21のいずれか1つに記載の二量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、縮合多環式芳香族系化合物の二量化方法、更に詳しくは縮合多環式芳香族系化合物を直接1段階で二量化して、染料や電子材料として重要なペリレン系化合物やスレン系化合物などを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド、N-置換-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾール、ジ(シクロペンタキノキサリノ)ペリレン、イソビオラントロン等のペリレン系化合物や、ジアントラキノ-*N, N'*-ジヒドロアジン、4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ジアントラキノニル等のスレン系化合物は、有機顔料として古くから用いられており、最近では、光機能性材料としても注目されている。

【0003】ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドは、通常1, 8-ナフタル酸イミドをアルカリ熔融反応によりカップリング(縮合)させた後、得られたロイコ体を空気酸化することにより製造されている(特開平3-223282号公報)。

【0004】また、N-置換-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドは、上記のようにして得たペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドを硫酸で熱分解し、得られるペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸無水物を1級アミンと縮合させることにより製造されている(T. Maki他、Bull. Chem. Soc. Jpn., 第27巻, p602(1954))。

【0005】ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾールは、上記のようにして得たペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドを硫酸で熱分解し、得られるペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸無水物を $\alpha$ -フェニレンジアミンと縮合させることにより製造されている(T. Maki他、Bull. Chem. Soc. Jpn., 第25巻, p411(1952))。

【0006】ジ(シクロペンタキノキサリノ)ペリレンは、アセナフトキノキサリノをアルカリ熔融反応によりカップリング(縮合)させた後、得られたロイコ体を空気酸化することにより製造されている(W. Bradley他、J. Chem. Soc., p4436(195

4))。

【0007】イソビオラントロンは、ベンザントロンをハロゲン化し、更に硫化ナトリウムと処理することにより得られるスルフィドを、カリウムエトキシドと反応させることにより製造されている(H. Zollinger, Color Chemistry, p223(1991))。

【0008】ジアントラキノ-*N, N'*-ジヒドロアジンは、2-アミノアントラキノンをアルカリ熔融反応によりカップリング(縮合)させた後、得られたロイコ体を空気酸化することにより製造されている(W. Bradley他、J. Chem. Soc., p2129(1951))。

【0009】4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ジアントラキノニルは、1-アミノアントラキノンを臭素化、スルホン化した後、カップリング(縮合)させ、得られた1, 1'-ジアントラキノニル体を脱スルホン化させることにより製造されている(H. Gartner, J. Oil Colour Chemists Assoc., 第46巻, p13(1963))。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドの製造方法には、①1, 8-ナフタル酸イミドを高温(190～300℃)でアルカリ熔融下に縮合させるため、特殊な反応容器が必要であり、しかも反応容器の劣化が早い、②ロイコ体をアルカリ水溶液中に分散させるために、アルカリ熔融下に水を添加しなければならず、水蒸気爆発防止等の製造上の安全面に課題がある、③1, 8-ナフタル酸イミドをカップリング(縮合)させた後、空気酸化する2段階プロセスである等の課題があり、工業的見地から好ましいものではなかった。

【0011】また、N-置換-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドやペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾールの製造方法は、上記①、②および③の課題に、更に熱分解と縮合の工程が必要となるという課題が加わり、生産性に劣り、やはり工業的見地から好ましいものではなかった。

【0012】同様に、ジ(シクロペンタキノキサリノ)ペリレンやジアントラキノ-*N, N'*-ジヒドロアジンの製造方法においても、上記ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドの製造方法と同様のアルカリ熔融法を用いて製造されているため、上記①、②、③等のようなアルカリ熔融法に基づく課題があり、工業的見地から好ましいものではなかった。

【0013】更に、イソビオラントロンは、ベンザントロンを出発原料とし、ハロゲン化、スルフィド化、脱硫黄化と3段階を経て、また4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ジアントラキノニルは、1-アミノアントラキノ



ンを出発原料とし、臭素化、スルホン化、カップリング、脱スルホン化と4工程を経てそれぞれ製造されており、いずれの製造方法も生産性に劣り、工業的見地から好ましいものではなかった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、①アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシドと、アザビシクロ環を有する有機塩基とが併用された系内で、1, 8-ナフタル酸イミドを有機溶媒の存在下又は非存在下で縮合反応させると、ロイコ体を経由することなく、直接1段階で収率よく、1, 8-ナフタル酸イミドの二量化が進行し、対応するペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミドを製造でき、製造上の操作の安全性が高く、反応の連続化も比較的容易であること、また、②この二量化方法は、N-置換-1, 8-ナフタル酸イミド、1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド等を二量化する場合にも応用でき、これらから直接一段階の反応で対応するN-置換-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾール、ジベンゾペリレンテトラカルボン酸ジイミド等のペリレン系化合物を製造できること、③反応に用いたアザビシクロ環を有する有機塩基と有機溶媒は回収して使用できること等を見出した。

【0015】更に、本発明者らは、④上記①記載の二量化方法は、2-アミノアントラキノン、1-アミノアントラキノン、アセナフトキノキサリン、アセナフトピラジン、ベンザントロン等の縮合多環式芳香族系化合物の二量化にも同様に適用でき、対応するジアントラキノ-N, N'-ジヒドロアジン、4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ジアントラキノニル、ジ(シクロペンタキノキサリノ)ペリレン、ジ(シクロペンタピラジノ)ペリレン、イソビオラントロン等の二量化された縮合多環式芳香族系化合物が容易に製造できること等も見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明は、(1)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とが併用された系内で、縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させることを特徴とする縮合多環式芳香族系化合物の二量化方法、(2)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)が、水酸化カリウムおよび／又はカリウムアルコキシドである上記(1)記載の二量化方法、(3)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)が、カリウムアルコキシドである上記(1)記載の二量化方法、

(4)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)が、カリウム-tert-ブト

キシドである上記(1)記載の二量化方法、

【0017】(5)アザビシクロ環を有する有機塩基(B)が、ピリミドアゼピン系化合物である上記(1)、(2)、(3)又は(4)記載の二量化方法、(6)アザビシクロ環を有する有機塩基(B)が、二環式アミジン系化合物である上記(1)、(2)、(3)又は(4)記載の二量化方法、(7)アザビシクロ環を有する有機塩基(B)が、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)および／又は1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)である上記(1)、(2)、(3)又は(4)記載の二量化方法、

【0018】(8)縮合多環式芳香族系化合物(C)1モルに対して、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)0.5~3.0モルとアザビシクロ環を有する有機塩基(B)0.5~3.0モルを使用する上記(1)~(7)のいずれか1つに記載の二量化方法、(9)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)1モルに対して、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)0.2~7モルを使用する上記(8)記載の二量化方法、(10)縮合多環式芳香族系化合物(C)が、ナフタレン系化合物、アントラセン系化合物又はアントラキノ系化合物である上記(1)~(9)のいずれか1つに記載の二量化方法、(11)縮合多環式芳香族系化合物(C)が、1, 8-ナフタル酸イミド系化合物、1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール系化合物、ベンザントロン系化合物、アセナフトキノキサリン系化合物、アセナフトピラジン系化合物、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド系化合物、1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール系化合物、アセアントラキノキサリン系化合物、アセアントラピラジン系化合物又はアミノアントラキノ系化合物である上記(1)~(9)のいずれか1つに記載の二量化方法。

【0019】(12)縮合多環式芳香族系化合物(C)が、1, 8-ナフタル酸イミド、N-鎖状アルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、N-環状アルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、N-アリール-1, 8-ナフタル酸イミド、1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、ベンザントロン、ハロゲン化ベンザントロン、ベンゾメソベンザントロン、アセナフトキノキサリン、鎖状アルキル置換アセナフトキノキサリン、アセナフトピラジン、鎖状アルキル置換アセナフトピラジン、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール、アセアントラキノキサリン、アセアントラピラジン、1-アミノアントラキノ-N, 2-アミノアントラキノ-N又はハロゲン化アミノアントラキノ-Nである上記(1)~(9)のいずれか1つに記載の二量化方法。

【0020】(13)有機溶媒中で縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させる上記(1)～(12)のいずれか1つに記載の二量化方法、(14)有機溶媒が、沸点40℃以上の有機溶媒である上記(13)記載の二量化方法、(15)有機溶媒が、沸点40℃以上で、かつアミン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、複素環芳香族化合物およびエーテル類からなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒である上記(13)記載の二量化方法、(16)有機溶媒が、シクロヘキシルアミン、ヘプタン、トルエン、キノリン、モノグライム、ジグライム、トリグライムおよびテトラグライムからなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒である上記(13)記載の二量化方法、

【0021】(17)不活性ガス雰囲気下で縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させる上記(1)～(16)のいずれか1つに記載の二量化方法、(18)縮合多環式芳香族系化合物(C)を40～300℃の温度で二量化させる上記(1)～(17)のいずれか1つに記載の二量化方法、(19)縮合多環式芳香族系化合物(C)を80～250℃の温度で二量化させる上記(1)～(17)のいずれか1つに記載の二量化方法、

【0022】(20)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを混合した後、縮合多環式芳香族系化合物(C)を添加して二量化させる上記(1)～(19)のいずれか1つに記載の二量化方法、(21)アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを混合した後、加熱し、次いで縮合多環式芳香族系化合物(C)を添加して二量化させる上記(1)～(19)のいずれか1つに記載の二量化方法、および(22)縮合多環式芳香族系化合物(C)の二量化反応終了後、反応液をろ過して二量化された縮合多環式芳香族系化合物を得る上記(1)～(21)のいずれか1つに記載の二量化方法、を提供するものである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる縮合多環式芳香族系化合物(C)としては、例えばナフタレン系化合物、アントラセン系化合物、アントラキノン系化合物等であって、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さないもの等が挙げられる。

【0024】上記ナフタレン系化合物としては、ナフタレン骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さないもの等が挙げられ、例えば1,8-ナフタル酸イミド系化合物、1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール系化合物、ベンザントロン系化合物、アセナフトキノキサリン系化合物、アセナフトピラジン系化合物等であって、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さないもの等が例示される。

【0025】これらを更に詳細に説明すると、1,8-ナフタル酸イミド系化合物としては、1,8-ナフタル酸イミド骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばナフタレン環の4位および5位に置換基のない化合物等が、また1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール系化合物としては、1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばナフタレン環の4位および5位に置換基のない化合物等が、それぞれ挙げられ、例えば1,8-ナフタル酸イミド、1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、更にこれらの芳香族環および／又はイミド窒素に置換基を有する化合物等がある。

【0026】ここで、上記1,8-ナフタル酸イミド系化合物および1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール系化合物の芳香族環に有する置換基としては、例えばハロゲン原子、鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられ、また1,8-ナフタル酸イミド系化合物のイミド窒素に有する置換基としては、例えば鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。尚、上記鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0027】上記イミド窒素に置換基を有する化合物の具体例としては、N-メチル-1,8-ナフタル酸イミド、N-tert-ブチル-1,8-ナフタル酸イミド、N-メトキシプロピル-1,8-ナフタル酸イミド、N-メチル-2,7-ジメチル-1,8-ナフタル酸イミド、N-メチル-2,7-ジクロロ-1,8-ナフタル酸イミド、N-メチル-2,7-ジエトキシ-1,8-ナフタル酸イミド、N-メチル-2,7-ジフェニル-1,8-ナフタル酸イミド等のN-鎖状アルキル-1,8-ナフタル酸イミド、N-シクロヘキシル-1,8-ナフタル酸イミド等のN-環状アルキル-1,8-ナフタル酸イミド、N-フェニル-1,8-ナフタル酸イミド、N-(3,5-ジメチルフェニル)-1,8-ナフタル酸イミド、N-(p-クロロフェニル)-1,8-ナフタル酸イミド、N-(p-メトキシフェニル)-1,8-ナフタル酸イミド、N-(p-フェニルアゾフェニル)-1,8-ナフタル酸イミド等のN-アリール-1,8-ナフタル酸イミド、N-ベンジル-1,8-ナフタル酸イミド等のN-アリールアルキル-1,8-ナフタル酸イミド等が挙げられる。但し、本発明で用いる上記イミド窒素に置換基を有する化合物は、ここに例示の化合物に限定されるものではない。

【0028】更に、上記芳香族環に置換基を有する化合物の具体例としては、2,7-ジメチル-1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、2,7-ジクロロ-1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、2,7-ジエトキシ-1,8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、2,7-ジ

フェニル-1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0029】また、ベンザントロン系化合物としては、ベンザントロン骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばナフタレン環の3位および4位に置換基のない化合物等が挙げられ、例えばベンザントロン、ベンゾメソベンザントロン、更にこれらの芳香族環に置換基を有する化合物等がある。

【0030】ここで、上記ベンザントロン系化合物の芳香族環に有する置換基としては、例えばハロゲン原子、鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられ、なかでも塩素原子等のハロゲン原子が好ましい。芳香族環にハロゲン原子を有するものとしては、例えばクロロベンザントロン等のハロゲン化ベンザントロンが挙げられる。尚、上記鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0031】更に、アセナフトキノキサリン系化合物およびアセナフトピラジン系化合物としては、アセナフトキノキサリン骨格あるいはアセナフトピラジン骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばナフタレン骨格の3位および4位に置換基のない化合物が挙げられ、例えばアセナフトキノキサリン、アセナフトピラジン、更にこれらの芳香族環に置換基を有する化合物等がある。

【0032】ここで、上記アセナフトキノキサリン系化合物およびアセナフトピラジン系化合物の芳香族環に有する置換基としては、例えばハロゲン原子、鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられる。尚、上記鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0033】上記芳香族環に置換基を有する化合物の具体例としては、1, 6-ジメチルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、1, 6-ジメチル-8-エチルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、8-メチルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、9-エチルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、9, 10-ジブチルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、1, 6-ジメチル-9, 10-ジフェニルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン等の鎖状アルキル置換アセナフトキノキサリン、1, 6-ジクロロルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、9, 10-ジクロロアセナフト[1, 2-b]キノキサリン等のハロゲン化アセナフトキノキサリン、1, 6-ジフェニルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン、9, 10-ジフェニルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン等のアリール置換アセナフトキノキサリン、1, 6-ジメチルアセナフト[1, 2-b]ピラ

ジン、8-メチルアセナフト[1, 2-b]ピラジン、8-エチルアセナフト[1, 2-b]ピラジン、8, 9-ジブチルアセナフト[1, 2-b]ピラジン、1, 6-ジメチル-8, 9-ジフェニルアセナフト[1, 2-b]ピラジン等の鎖状アルキル置換アセナフトピラジン、1, 6-ジクロロアセナフト[1, 2-b]ピラジン、8, 9-ジクロロアセナフト[1, 2-b]ピラジン等のハロゲン化アセナフトピラジン、1, 6-ジフェニルアセナフト[1, 2-b]ピラジン、8, 9-ジフェニルアセナフト[1, 2-b]ピラジン等のアリール置換アセナフトピラジンなどが挙げられる。但し、本発明で用いる上記芳香族環に置換基を有する化合物は、ここに例示の化合物に限定されるものではない。

【0034】一方、上記アントラセン系化合物としては、アントラセン骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さない化合物が挙げられ、例えば1, 9-アントラセンカルボン酸イミド系化合物、1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール系化合物、アセアントラキノキサリン系化合物、アセアントラピラジン系化合物等であって、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さない化合物が例示される。

【0035】これらを更に詳細に説明すると、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド系化合物としては、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばアントラセン環の4位および10位に置換基のない化合物等が、また1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール系化合物としては、1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばアントラセン環の4位および10位に置換基のない化合物等が、それぞれ挙げられ、例えば1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール、更にこれらの芳香族環および又はイミド窒素に置換基を有する化合物等がある。

【0036】ここで、上記1, 9-アントラセンカルボン酸イミド系化合物および1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール系化合物の芳香族環に有する置換基としては、例えばハロゲン原子、鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられ、また1, 9-アントラセンカルボン酸イミド系化合物のイミド窒素に有する置換基としては、例えば鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。尚、上記鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0037】上記イミド窒素に置換基を有する化合物の具体例としては、N-メチル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-tert-ブチル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-メトキシプロピル-

11

1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-メチル-6, 7-ジエチルアントラセンカルボン酸イミド、N-メチル-2, 3-ジクロロアントラセンカルボン酸イミド等のN-鎖状アルキル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-シクロヘキシル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド等のN-環状アルキル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-フェニル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-(3, 5-ジメチルフェニル)-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-(p-クロロフェニル)-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-(p-メトキシフェニル)-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-(p-フェニルアゾフェニル)-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド等のN-アリール-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、N-ベンジル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド等のN-アリールアルキル-1, 9-アントラセンカルボン酸イミド等が挙げられる。但し、本発明で用いる上記イミド窒素に置換基を有する化合物は、ここに例示の化合物に限定されるものではない。

【0038】更に、上記芳香族環に置換基を有する化合物の具体例としては、6, 7-ジメチルアントラセンカルボン酸イミド、2, 3-ジクロロアントラセンカルボン酸イミド、7-フェニルアントラセンカルボン酸イミド、2-エトキシアントラセンカルボン酸イミド等が挙げられる。

【0039】また、アセアントラキノキサリン系化合物およびアセアントラピラジン系化合物としては、アセアントラキノキサリン骨格あるいはアセアントラピラジン骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位、例えばアントラセン環の5位および6位に置換基のない化合物が挙げられ、例えばアセアントラキノキサリン、アセアントラピラジン、更にこれらの芳香族環に置換基を有する化合物等がある。

【0040】ここで、上記アセアントラキノキサリン系化合物およびアセアントラピラジン系化合物の芳香族環に有する置換基としては、例えばハロゲン原子、鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられる。尚、上記鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0041】上記芳香族環に置換基を有する化合物の具体例としては、1, 2-ジメチルアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン、2-メチル-10-クロロアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン、10-メチルアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン、11-エチルアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン、11, 12-ジブチルアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン等の鎖状アルキル置換アセアントラキノキサリン、2, 3-ジクロロアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン、1

12

1, 12-ジクロロアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン等のハロゲン化アセアントラキノキサリン、2-フェニルアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン、1, 12-ジフェニルアセアントラ[1, 2-b]キノキサリン等のアリール置換アセアントラキノキサリン、1, 2-ジメチルアセアントラ[1, 2-b]ピラジン、2-メチル-10-クロロアセアントラ[1, 2-b]ピラジン、10-メチルアセアントラ[1, 2-b]ピラジン、10-エチルアセアントラ[1, 2-b]ピラジン、10, 11-ジブチルアセアントラ[1, 2-b]ピラジン等の鎖状アルキル置換アセアントラピラジン、2, 3-ジクロロアセアントラ[1, 2-b]ピラジン、10, 11-ジクロロアセアントラ[1, 2-b]ピラジン等のハロゲン化アセアントラピラジン、2-フェニルアセアントラ[1, 2-b]ピラジン、10, 11-ジフェニルアセアントラ[1, 2-b]ピラジン等のアリール置換アセアントラピラジンなどが挙げられる。但し、本発明で用いる上記芳香族に置換基を有する化合物は、ここに例示の化合物に限定されるものではない。

【0042】更に、上記アントラキノ系化合物としては、アントラキノ骨格を有し、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さない化合物が挙げられ、例えばアミノアントラキノ系化合物であって、二量化の際に結合部となる部位に置換基を有さない化合物が例示される。

【0043】上記アミノアントラキノ系化合物としては、例えば1-アミノアントラキノ、2-アミノアントラキノ、更にこれらの芳香族環に置換基を有する化合物等がある。尚、二量化の際に結合部となる部位としては、1-アミノアントラキノでは、例えばアントラキノ環の2位又は4位、好ましくは4位、2-アミノアントラキノでは、例えばアントラキノ環の1位または4位、好ましくは1位である。

【0044】上記アミノアントラキノ系化合物の芳香族環に有する置換基としては、例えばハロゲン原子、鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられ、なかでも塩素原子等のハロゲン原子が好ましい。芳香族環にハロゲン原子を有するものとしては、例えば2-アミノ-3-クロロアントラキノ等のハロゲン化アミノアントラキノが挙げられる。尚、上記鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0045】上記縮合多環式芳香族系化合物(C)のなかでも、1, 8-ナフタル酸イミド、N-鎖状アルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、N-環状アルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、N-アリール-1, 8-ナフタル酸イミド、N-アリールアルキル-1, 8-ナフタル

10

20

30

40

50

13

酸イミド、1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、ベンザントロン、ハロゲン化ベンザントロン、ベンゾメソベンザントロン、アセナフトキノキサリン、鎖状アルキル置換アセナフトキノキサリン、アセナフトピラジン、鎖状アルキル置換アセナフトピラジン、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド、1, 9-アントラセンカルボン酸ベンズイミダゾール、アセアントラキノキサリン、アセアントラピラジン、1-アミノアントラキノ、2-アミノアントラキノ、ハロゲン化アミノアントラキノ等が好ましく、特に1, 8-ナフタル酸イミド、N-鎖状アルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、N-環状アルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、N-アリール-1, 8-ナフタル酸イミド、N-アリールアルキル-1, 8-ナフタル酸イミド、1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド等が好ましい。

【0046】本発明では、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)とアザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを併用する。上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、なかでも水酸化ナトリウムと水酸化カリウムが好ましく、190℃未満の比較的低い温度でも容易に二量化が進行する点で水酸化カリウムが特に好ましい。

【0047】また、アルカリ金属のアルコキシドとは、アルカリ金属、水素化アルカリ金属、アルカリ金属アミド等のアルカリ金属源とアルコールの反応により生成したものを総称するものであり、例えばリチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が挙げられ、なかでもナトリウムアルコキシドとカリウムアルコキシドが好ましく、190℃未満の比較的低い温度でも容易に二量化が進行する点でカリウムアルコキシドが特に好ましい。例示するならば、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、カリウムブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等が挙げられる。

【0048】本発明で用いるアルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)は、それぞれ単独で用いることができるが、二種以上を併用することもできる。これらの中でも、二量化された縮合多環式芳香族系化合物が高純度、かつ高収率で得られることから、カリウムアルコキシドが好ましく、特にカリウム-tert-ブトキシドが好ましい。

【0049】また、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)としては、分子内にアザビシクロ環を有する有機塩基であればよいが、なかでもピリミドアゼピン系化合物が好ましい。このピリミドアゼピン系化合物としては、Adv. Hetero. Chem., 第142巻, p83(1987)等に記載されているものが挙げられ、例えばピリミド[1, 2-a]アゼピン、ピリミド

14

[1, 6-a]アゼピン、ピリミド[4, 5-b]アゼピン、ピリミド[4, 5-c]アゼピン、ピリミド[4, 5-d]アゼピン、ピリミド[5, 4-c]アゼピン、ピリミド[5, 4-b]アゼピン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)等があるが、ここに例示の化合物に限定されるものではない。これらピリミドアゼピン系化合物の中でも二環式アミジン系化合物、特に1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)および1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)が好ましく、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)が最も好ましい。これらアザビシクロ環を有する有機塩基は、それぞれ単独で用いることができるが、二種以上を併用することもできる。

【0050】上記アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)の好ましい組み合わせは、カリウム-tert-ブトキシドと1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)の組み合わせ、およびカリウム-tert-ブトキシドと1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)の組み合わせであり、特にカリウム-tert-ブトキシドと1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)の組み合わせが推奨される。

【0051】上記アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)の使用量は、縮合多環式芳香族系化合物(C)1モルに対して、通常0.5~30モルの範囲、好ましくは1~20モルの範囲、特に好ましくは、2~12モルの範囲である。

【0052】また、上記アザビシクロ環を有する有機塩基(B)の使用量は、縮合多環式芳香族系化合物(C)1モルに対して、通常0.5~30モルの範囲である。但し、本発明における縮合多環式芳香族系化合物(C)の二量化反応は、有機溶媒〔但し、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)を除く。以下、同様。〕の存在下又は非存在下に行うことができ、有機溶媒の存在下の場合、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)の使用量は、縮合多環式芳香族系化合物(C)1モルに対して、好ましくは1~20モルの範囲、特に好ましくは2~15モルの範囲、最も好ましくは3~15モルの範囲であり、有機溶媒の非存在下の場合、好ましくは2~30モルの範囲、特に好ましくは4~20モルの範囲である。

【0053】更に、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)1モルに対するアザビシクロ環を有する有機塩基(B)の使用量は、通常0.2~7モルの範囲、好ましくは0.5~4モルの範囲、特に好ましくは0.5~2モルの範囲である。

【0054】本発明における縮合多環式芳香族系化合物

(C)の二量化反応は、上記したように有機溶媒の存在下又は非存在下に行うことができるが、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)の使用量を低減でき、しかも反応終了後の二量化された縮合多環式芳香族系化合物の分離が容易な点で有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。

【0055】上記有機溶媒としては、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド

(A)、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)および縮合多環式芳香族系化合物(C)と反応しない有機溶媒ならばいずれも使用可能であり、例えばアミン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、複素環芳香族化合物、エーテル類等から任意に選択できる。これら有機溶媒の中でも、沸点が高い有機溶媒の方が反応温度を上げることができ、反応が短時間で終了するので好ましく、通常沸点40℃以上、好ましくは沸点50～350℃の有機溶媒を用いるが、低沸点溶媒も利用可能であり、この場合加圧下で反応を行うことが有利である。これら有機溶媒の使用量は、特に制限はないが、縮合多環式芳香族系化合物(C)1モルに対して、50～5000mlの範囲が推奨される。

【0056】上記有機溶媒のなかでも、アミン類としては炭素原子数3～16で、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基や芳香族基で置換されていてもよいアミン類が、脂肪族炭化水素類としては炭素原子数6～16で、枝分かれしていてもよい鎖状又は環状の脂肪族炭化水素類が、芳香族炭化水素類としては炭素原子数6～11で、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基や芳香族基で置換されていてもよい芳香族炭化水素類が、複素環芳香族化合物としては炭素原子数5～13で、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基や芳香族基で置換されていてもよい複素環芳香族化合物が、エーテル類としては炭素原子数4～20の枝分かれしていてもよい脂肪族エーテル類や芳香族エーテル類、特にグライム類、ポリエチレングリコール類、ジフェニルエーテル類が、それぞれ好ましい。尚、上記置換基としての鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基や芳香族基はハロゲン化されてもよい。

【0057】これら有機溶媒を具体的に示すと、アミン類ではプロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、N-メチルヘキシルアミン、オクチルアミン、ヘキサデシルアミン、アニリン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、フェニレンジアミン等が、脂肪族炭化水素類ではヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、シクロヘキサン、デカリン等が、芳香族炭化水素類ではトルエン、キシレン、メシチレン、テトラメチルベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、ビフェニル等が、複素環芳香族化合物ではピリジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリ

ン、アクリジン、1,10-フェナントロリン等が、エーテル類ではプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、オクチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゾフラン、ジフェニルエーテル、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらの中では、トルエン、ヘプタン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライムおよびキノリンが好ましく、ジグライムおよびキノリンが最も好ましい。尚、本発明で用いることのできる有機溶媒は、ここに例示の有機溶媒に限定されるものではない。また、有機溶媒は、それぞれ単独で用いることができるが、二種以上を併用することもできる。

【0058】本発明の二量化方法で縮合多環式芳香族系化合物(C)の二量化反応を行うにあたり、反応温度は任意の範囲で選択でき、例えば40～300℃の範囲で反応を行うことができるが、工業的見地から80～250℃の範囲が好ましく、なかでも反応時間、反応容器の劣化、製造上の安全面等を考慮すると80～180℃の範囲が特に推奨される。また、反応時間は、反応温度に依存し、一概には言えないが、通常1～24時間の範囲である。尚、80～180℃の範囲で二量化反応を行う場合は、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)として、水酸化カリウムおよび／又はカリウムアルコキシドを用いることが特に好ましい。

【0059】更に、本発明の二量化方法において、各原料の仕込み順序に特に制限はなく、一括して仕込んでもさしつかえないが、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)とアザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを混合した後、縮合多環式芳香族系化合物(C)を添加して二量化反応させると、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)とアザビシクロ環を有する有機塩基(B)の使用量が低減され、また短時間で反応が終了する点で好ましく、なかでもアルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)とアザビシクロ環を有する有機塩基(B)とを混合した後、二量化反応温度以下、例えば40～300℃、好ましくは80～180℃に加熱し、縮合多環式芳香族系化合物(C)を添加して二量化反応させる方法が特に推奨される。また、有機溶媒を使用する場合、その添加時期は、通常、縮合多環式芳香族系化合物(C)の添加前もしくは添加時であるが、なかでも縮合多環式芳香族系化合物(C)の添加前にアルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)とアザビシクロ環を有する有機塩基(B)と共に混合しておくことが好ましい。尚、縮合多環式芳香族系化合物(C)は、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)および／又は有機溶媒に、分散又は溶解させて添加してもよい。



17

【0060】上記、縮合多環式芳香族系化合物(C)の二量化反応は、不活性ガス雰囲気下又は空気雰囲気下で行うことができる。また、二量化反応中不活性ガスを系中に導入してもよい。なかでも、不活性ガス雰囲気下あるいは不活性ガスを導入しつつ二量化反応を行うと、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)とアザビシクロ環を有する有機塩基(B)の使用量が低減され、また短時間で反応が終了し、収率も向上する点で好ましい。

【0061】二量化反応終了後、例えば室温まで冷却し、次いでろ過分離し、生成物を水、有機溶剤で洗浄した後、乾燥することにより、二量化された縮合多環式芳香族系化合物が得られる。尚、ろ過で得られるろ液から、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)と有機溶媒は回収され、必要に応じて蒸留後、再利用することができる。

【0062】以上に記載したように、本発明は、アルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とが併用された系内で、縮合多環式芳香族系化合物(C)を二量化させる方法であるが、この方法は、芳香族系化合物の分子内環化反応への応用が可能であり、例えばアルカリ金属の水酸化物および／又はアルカリ金属のアルコキシド(A)と、アザビシクロ環を有する有機塩基(B)とが併用された系内で、1,5-ジベンゾイルナフタレンを環化反応させて4,5,9,10-ジベンゾピレンキノンを得ることができる。更に、その他の芳香族系化合物の分子内環化反応にも用いることができ、ここに例示の化合物の分子内環化に限定されるものではない。

#### 【0063】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、例中の％は特に断りのない限り原料縮合多環式芳香族系化合物(C)から生成する二量化された縮合多環式芳香族系化合物の理論収率基準の収率(モル％)である。

#### 【0064】実施例1

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3g(270mmol)、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)44.71g(360mmol)およびジグライム90mlを加え、フラスコを170℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、1,8-ナフタル酸イミド17.75g(90mmol)を加えて同温度で8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6

18

時間乾燥して、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド17.39g(収率:99%)を得た。

#### 【0065】実施例2

カリウム-tert-ブトキシド30.3g(270mmol)の代わりに、カリウムエトキシド22.72g(270mmol)を用いた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド11.07g(収率:63%)を得た。

#### 10 【0066】実施例3

カリウム-tert-ブトキシド30.3g(270mmol)の代わりに、水酸化カリウム15.15g(270mmol)を用いた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド7.91g(収率:45%)を得た。

#### 【0067】実施例4

ジグライム90mlの代わりに、テトラグライム90mlを用いた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド16.87g(収率:96%)を得た。

#### 20 【0068】実施例5

ジグライム90mlの代わりに、キノリン90mlを用いた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド17.39g(収率:99%)を得た。

#### 【0069】実施例6

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3g(270mmol)、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)44.71g(360mmol)およびモノグライム90mlを加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、1,8-ナフタル酸イミド17.75g(90mmol)を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド13.18g(収率:75%)を得た。

#### 【0070】実施例7

モノグライム90mlの代わりに、ヘプタン90mlを用いた以外は実施例6と同様にして、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド15.46g(収率:88%)を得た。

#### 【0071】実施例8

モノグライム90mlの代わりに、トルエン90mlを用いた以外は実施例6と同様にして、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド14.93g

50

19

(収率: 85%)を得た。

#### 【0072】実施例9

モノグライム90mlの代わりに、シクロヘキシルアミン90mlを用いた以外は実施例6と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド14.93g (収率: 85%)を得た。

#### 【0073】実施例10

油浴の温度を130℃に変更した以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.38g (収率: 99%)を得た。

#### 【0074】実施例11

油浴の温度を100℃に変更した以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド12.3g (収率: 70%)を得た。

#### 【0075】実施例12

油浴の温度を130℃に、また1, 8-ナフタル酸イミドを加えた後の反応時間を3時間に変更した以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.39g (収率: 99%)を得た。

#### 【0076】実施例13

反応系中に窒素を吹き込みながら反応させた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.39g (収率: 99%)を得た。

#### 【0077】実施例14

空気雰囲気下で反応させた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド16.16g (収率: 92%)を得た。

#### 【0078】実施例15

1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)44.71g (360mmol)の代わりに、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)54.8g (360mmol)を用いた以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド16.52g (収率: 94%)を得た。

#### 【0079】実施例16

ジグライムの使用量を50mlに変更した以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.39g (収率: 99%)を得た。

#### 【0080】実施例17

ジグライムの使用量を200mlに変更した以外は実施例1と同様にして、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド15.46g (収率: 88%)を得た。

#### 【0081】実施例18

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3g

20

(270mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)44.71g (360mmol)、1, 8-ナフタル酸イミド17.75g (90mmol)およびジグライム90mlを加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、4時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド14.93g (収率: 85%)を得た。

#### 【0082】実施例19

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3g (270mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)44.71g (360mmol)、ジグライム90mlを加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、1, 8-ナフタル酸イミド17.75g (90mmol)を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却した後、ろ過し、アセトン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.39g (収率: 99%)を得た。

【0083】次いで、ろ液と洗浄液を合わせ濃縮した後、減圧蒸留してジグライム86ml (回収率: 95重量%)および1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)42.03g (回収率: 94重量%)を回収した。

【0084】攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド23.56g (210mmol)、回収した1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN)34.77g (280mmol)および回収したジグライム70mlを加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、1, 8-ナフタル酸イミド13.8g (70mmol)を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド13.39g (収率: 98%)を得た。

#### 【0085】実施例20

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド100.9g (900mmol)および1, 5-ジアザビシクロ

10

20

30

40

50



21

22

[4, 3, 0]-5-ノネン (DBN) 59.61 g (1000mmol) を加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌させた。その後、1, 8-ナフタル酸イミド17.75 g (90mmol) を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、120℃で6時間熱風乾燥することにより、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.39 g (収率: 99%) を得た。

#### 【0086】実施例21

攪拌装置および還流冷却器を付した300mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド60.59 g (540mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン (DBN) 89.42 g (720mmol) およびジグライム100mlを加え、フラスコを170℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌させた。その後、N-メチル-1, 8-ナフタル酸イミド19.0 g (90mmol) を加えて同温度で8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、N, N'-ジメチル-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド17.32 g (収率: 92%) を得た。

#### 【0087】実施例22

N-メチル-1, 8-ナフタル酸イミド19.0 g (90mmol) の代わりに、N-フェニル-1, 8-ナフタル酸イミド24.6 g (90mmol) を用いた以外は実施例21と同様にして、N, N'-ジフェニル-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド18.31 g (収率: 75%) を得た。

#### 【0088】実施例23

N-メチル-1, 8-ナフタル酸イミド19.0 g (90mmol) の代わりに、N-(p-メトキシフェニル)-1, 8-ナフタル酸イミド27.3 g (90mmol) を用いた以外は実施例21と同様にして、N, N'-ジ(p-メトキシフェニル)-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド21.7 g (収率: 80%) を得た。

#### 【0089】実施例24

N-メチル-1, 8-ナフタル酸イミド19.0 g (90mmol) の代わりに、N-(3, 5-ジメチルフェニル)-1, 8-ナフタル酸イミド27.12 g (90mmol) を用いた以外は実施例21と同様にして、N, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド23.71 g (収率: 88%) を得た。

#### 【0090】実施例25

N-メチル-1, 8-ナフタル酸イミド19.0 g (90mmol) の代わりに、N-ベンジル-1, 8-ナフタル酸イミド25.86 g (90mmol) を用いた以外は実施例21と同様にして、N, N'-ジベンジル-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド19.77 g (収率: 77%) を得た。

#### 【0091】実施例26

N-メチル-1, 8-ナフタル酸イミド19.0 g (90mmol) の代わりに、N-シクロヘキシル-1, 8-ナフタル酸イミド25.14 g (90mmol) を用いた以外は実施例21と同様にして、N, N'-ジシクロヘキシル-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド24.46 g (収率: 98%) を得た。

#### 【0092】実施例27

攪拌装置および還流冷却器を付した50mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド3.03 g (27mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン (DBN) 4.47 g (36mmol) およびジグライム(9ml)を加え、フラスコを150℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌させた。その後、N-(p-フェニルアゾフェニル)-1, 8-ナフタル酸イミド3.40 g (9mmol) を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水20mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水20mlで2回、ジグライム20mlで2回、ジクロロメタン20mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、N, N'-ジ(p-フェニルアゾフェニル)-ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド3.18 g (収率: 47%) を得た。

#### 【0093】実施例28

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3 g (270mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン (DBN) 44.71 g (360mmol) およびジグライム90mlを加え、フラスコを170℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、1, 8-ナフタル酸ベンズイミダゾール24.33 g (90mmol) を加えて同温度で8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾール22.21 g (収率: 92%) を得た。

#### 【0094】実施例29

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3 g

23

(270mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN) 44.71g (360mmol) およびジグライム(90ml)を加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌させた。その後、1, 9-アントラセンカルボン酸イミド 22.25g (90mmol)を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ジベンゾペリレンテトラカルボン酸ジイミド 20.97g (収率: 95%)を得た。

## 【0095】実施例30

攪拌装置および還流冷却器を付した500mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド60.59g (540mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN) 89.42g (720mmol) およびジグライム90mlを加え、フラスコを170℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)を加えて同温度で8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ジ(シクロペンタ[b]キノキサリノ)[1, 2, 3-cd, 1', 2', 3'-1m]ペリレン15.89g (収率: 70%)を得た。

## 【0096】実施例31

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、アセアントラ[1, 2-b]キノキサリン27.39g (90mmol)を用いた以外は実施例30と同様にして、ジ(シクロペンタ[b]キノキサリノ)ジベンゾペリレン20.4g (収率: 75%)を得た。

## 【0097】実施例32

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、9, 10-ジメチルアセナフト[1, 2-b]キノキサリン25.06g (90mmol)を用いた以外は実施例30と同様にして、ジ(シクロペンタ[b]-9, 10-ジメチルキノキサリノ)ペリレン16.66g (収率: 67%)を得た。

## 【0098】実施例33

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、アセナフト[1, 2-b]ピラジン18.38g (90mmol)を用いた以外は実施例30と同様にして、ジ(シクロペンタ[b]ピラジノ)ペリレン13.16g (収率: 73%)を得た。

24

## 【0099】実施例34

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、8, 9-ジエチルアセナフト[1, 2-b]ピラジン23.60g (90mmol)を用いた以外は実施例30と同様にして、ジ(シクロペンタ[b]-8, 9-ジメチルピラジノ)ペリレン16.50g (収率: 71%)を得た。

## 【0100】実施例35

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、ベンザントロン20.72g (90mmol)を用いた以外は実施例30と同様にして、イソビオラントロン19.93g (収率: 97%)を得た。

## 【0101】実施例36

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、クロロベンザントロン23.82g (90mmol)を用い、6時間反応させた以外は実施例30と同様にして、ジクロロイソビオラントロン22.63g (収率: 95%)を得た。

## 【0102】実施例37

アセナフト[1, 2-b]キノキサリン22.89g (90mmol)の代わりに、ベンゾメソベンザントロン25.23g (90mmol)を用いた以外は実施例30と同様にして、6, 7, 8, 9-ジベンゾイソビオラントロン24.55g (収率: 98%)を得た。

## 【0103】実施例38

攪拌装置および還流冷却器を付した500mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド90.89g (810mmol)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN) 134.13g (1080mmol) およびジグライム90mlを加え、フラスコを170℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、2-アミノアントラキノ20.09g (90mmol)を加えて同温度で8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ジアントラキノ-N, N'-ジヒドロアジン19.91g (収率: 98%)を得た。

## 【0104】実施例39

攪拌装置および還流冷却器を付した50mlの丸底フラスコに、ナトリウム-tert-ブトキシド7.78g (81mmol) および1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン(DBN) 13.41g (108mmol)を加え、フラスコを230℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、2-アミノアントラキノ2.01g (9mmol)を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水20mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水2

25

0mlで2回、ジグライム20mlで2回、ジクロロメタン20mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、ジアントラキノン-N, N'-ジヒドロアジン0.91g(収率:45%)を得た。

## 【0105】実施例40

攪拌装置および還流冷却器を付した50mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド9.09g(81mmol)、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)13.41g(108mmol)およびジグライム9mlを加え、フラスコを170℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、2-アミノ-3-クロロアントラキノン2.32g(9mmol)を加えて同温度で8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水20mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水20mlで2回、アセトン20mlで2回、ジクロロメタン20mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、3,3'-ジクロロジアントラキノン-N, N'-ジヒドロアジン2.27g(収率:98%)を得た。

## 【0106】実施例41

攪拌装置および還流冷却器を付した50mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド9.09g(81mmol)および1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)13.41g(108mmol)を加え、フラスコを200℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、2-アミノ-3-クロロアントラキノン2.32g(9mmol)を加えて同温度で3時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水20mlを加えて30分間攪拌した後、

26

ろ過し、水20mlで2回、ジグライム20mlで2回、ジクロロメタン20mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、3,3'-ジクロロジアントラキノン-N, N'-ジヒドロアジン2.22g(収率:95%)を得た。

## 【0107】実施例42

攪拌装置および還流冷却器を付した200mlの丸底フラスコに、カリウム-tert-ブトキシド30.3g(270mmol)、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)44.71g(360mmol)およびジグライム90mlを加え、フラスコを130℃の油浴に浸し、窒素雰囲気下、1時間攪拌した。その後、1-アミノアントラキノン20.09g(90mmol)を加えて8時間反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、水200mlを加えて30分間攪拌した後、ろ過し、水200mlで2回、アセトン200mlで2回、ジクロロメタン200mlで2回洗浄した後、減圧下(1mmHg)、120℃で6時間乾燥して、4,4'-ジアミノ-1,1'-ジアントラキノール13g(収率:65%)を得た。

## 【0108】

【発明の効果】本発明の二量化方法は、ロイコ体等を経由することなく、直接1段階で収率よく縮合多環式芳香族系化合物(C)から二量化された縮合多環式芳香族系化合物を製造でき、製造上の操作の安全性が高く、反応の連続化も比較的容易であり、更に反応に用いたアザビシクロ環を有する有機塩基(B)と有機溶媒は回収して繰り返し使用できるため、工業的見地から極めて優れた製造方法である。

30